

Radiometryczne datowanie wybranych minerałów potasowych z mioceńskich formacji solonośnych wschodniego Przedkarpacia

Artur Wójtowicz*,**, Sofia P. Hryniv***, Petro M. Bilonizhka****

Radiometric dating of selected potash minerals from the Miocene salt formations of the eastern part of the Carpathian Foredeep. Prz. Geol., 50: 625–629.

Summary. Miocene K-Mg sulfate deposits of the eastern part of the Carpathian Foredeep occur in two stratigraphic horizons. The lower one belongs to Eggenburgian stage, and the age of upper one is still debatable — either Ottnangian or Badenian. We have determined the radiometric age of 24 samples of selected rock-building minerals like langbeinite and kainite, 4 samples of kainite and leonite from veins and single samples of minerals from the gypsum-clay cap over salt deposits like syngenite and pikromerite with K/Ar method. Radiometric age of most langbeinite samples varies from 13.6 to 14.6 Ma. Only 2 samples are younger and one seems to be older. Comparison of ages of langbeinite samples from Stebnyk (Eggenburgian) with that from Kalush-Holyn deposits (Ottnangian? Badenian?) does not show significant differences. Radiometric age data determined for kainite samples are younger because of its compliance on higher temperatures and they vary in wide range — from 7.2 to 9.9 Ma. Samples of kainite and leonite from veins are younger (2.9–6.1 Ma). Minerals from the gypsum-clay cap are recent, as we had supposed. In our opinion the new data presented here do related to the not indicate stratigraphic ages of K-Mg salts deposits, but the only time of the origin of minerals. The origin of rock-building minerals is connected with tectonic events in the history of geological development of region.

Key words: K/Ar dating, potash salts, Miocene, Carpathian Foredeep

W formacjach solonośnych wschodniej części zapadliska przedkarpacciego występuje ponad 20 minerałów ewaporatowych. Dziesięć z nich to minerały zawierające potas, a więc teoretycznie nadające się do datowania radiometrycznego metodą potasowo-argonową. Minerale te to: langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$, kainit $K_4Mg_4Cl_4(SO_4)_4 \cdot 11H_2O$, leonit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, polihalit $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, sylwin KCl, karnalit $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$, pikromeryt $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, syngenit $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, glazeryt $Na_2K_6(SO_4)_2$ i (bardzo egzotyczny) kalistroncyt $K_2Sr(SO_4)_2$. Langbeinit, kainit i sylwin są podstawowymi minerałami skałotwórczymi. Mniej powszechnie występują: polihalit, leonit i karnalit. Pozostałe są jeszcze rzadsze i występują głównie w strefach wietrzenia (gipsowo-ilastej czapie, tzn. miejscu kontaktu pokładów soli potasowych z wodami powierzchniowymi). Nie wszystkie te minerały były badane

przez nas metodą radiometryczną. Analizowaliśmy głównie próbki langbeinitu i kainitu, pojedyncze próby leonitu, syngenitu i pikromerytu. Próbek sylwinu i karnalitu nie analizowano ze względów metodycznych (duża zawartość chloru). Rzadkie minerały, jak kalistroncyt czy glazeryt nie były nam dostępne. Wyniki datowań próbek polihalitu zostały zaprezentowane wcześniej (Wójtowicz & Hryniv, 2001).

Sole potasowe we wschodnim Przedkarpaciu występują w dwóch formacjach: niższej — serii worotyskiej (eggenburg lub eger-eggenburg) i wyższej formacji solonośnej, związanej z serią górnostebnicką (ottnang) lub tyraską (baden). Pod względem właściwości litologicznych i składu mineralnego obie formacje są do siebie bardzo podobne, chociaż są różnego wieku i położone w różnych strukturalno-tektonicznych strefach zapadliska: borysławsko-pokuckiej (seria worotyska) i samborskiej (seria górnostebnicka i tyraska) (ryc. 1) (por. Petryczenko i in., 1994; Vyalov, 1981). Powiązanie stratygrafii złóż solnych zapadliska, według Vyalova (1980), z wiekiem absolutnym (Rögl, 1998), jest przedstawione na ryc. 2.

Świadomi jesteśmy, że wyniki datowań radiometrycznych, zaprezentowane w niniejszej pracy, nie odpowiadają czasowi powstania tych formacji, a świadczą jedynie o czasie powstania lub przeobrażenia badanych minerałów. Sole bowiem stosunkowo łatwo ulegają zmianom pod wpływem zmieniających się warunków fizykochemicznych.

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

**Pracownia Spektrometrii Mas IF UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

***Instytut Geologii i Geochemii NANU, ul. Naukowa 3a, 79053 Lwów, Ukraina

****Uniwersytet Lwowski, ul. Hruszewskiego 4, 79005 Lwów, Ukraina

Charakterystyka skał i badanych minerałów

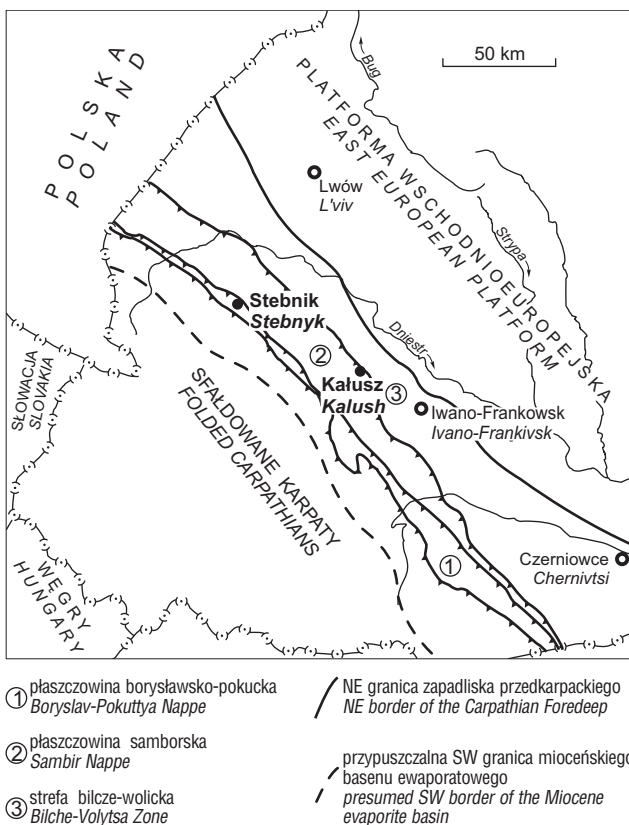
Langbeinit to jeden z głównych skałotwórczych minerałów złóż soli potasowych Przedkarpacia. Langbeinit ma zwykle barwę jasnoróżową lub różowioletową. Tworzy skałę langbeinitową, która zawiera także niewielkie domieszki halitu, polihalitu i materiału ilastego (Lobanova, 1956). Skała ta jest zwarta i krystaliczno-ziarnista. Miejscami wyraźnie widoczne są w niej tetraedryczne kryształy langbeinitu (kilka mm do kilku cm), gdzie indziej są one bardzo zbite i dlatego też niewidoczne. W wyniku zastępowania langbeinitu kainitem powstaje skała kainitowo-langbeinitowa, w której te dwa minerały są głównymi składnikami, praktycznie bez sylwinu i kizerytu. Trzeba ją odróżnić od opisanej niżej skały poliminerальной, zwanej także kainitowo-langbeinitową. Na potrzeby tej pracy do nazwy tej drugiej będziemy dodawać słowo „polimineralna”. W tej skale langbeinit występuje także w postaci kryształów tetraedrycznych. Pojedyncze takie kryształy langbeinitu można znaleźć także w skale ilastej. Langbeinit występuje powszechnie zarówno w złożu stebnickim, jak i w kałusko-hołyńskim.

Kainit to obok langbeinitu główny składnik skałotwórczy przedkarpaccich złóż soli potasowych. Mineral ten, zwykle mający różne odcienie barwy żółtej, tworzy warstwy o dużej miąższości w pokładach soli potasowych i wchodzi jako podstawowy minerał w skład skały kainitowo-langbeinitowej, a także występuje w postaci przewarstwień i gniazd w iłach solonośnych. Skała kainitowa jest najbardziej rozpowszechnioną wśród potasowych soli Przedkarpacia. Zbudowane są z niej masywne pokłady kainitowe (np. w północnym kainitowym i centralnym polach kopalni kałuskiej) i główna masa pokładów kainito-

wo-langbeinitowych (np. wschodnie pole w Hołyniu i kopalnia odkrywkowa Dombrowo — części złoża kałusko-hołyńskiego, a także pokłady potasowe złoża stebnickiego). Charakterystyczna dla tej skały jest tekstura cienkowarstwowa, która zależy od przewarstwień kainitu i halitu, zanieczyszczonego w różnym stopniu materiałem ilastym (Lobanova, 1956). Kainit jest także jednym ze składników skały kainitowo-langbeinitowej (poliminerальной), w której występuje szereg minerałów. Główne minerały skałotwórcze to langbeinit, kainit, kizeryt i sylwin, wraz z halitem i nierozpuszczalną pozostałością. Zawartość każdego z nich przekracza 10%. Skała jest niejednorodnie zabarwiona, ma brekcyjową teksturę. Khodkova (1971) opisuje tę skałę jako grupę skał kainitowo-langbeinitowych, dzieląc je ze względu na różne proporcje tworzących ją minerałów. Brekcyjowość tej skały wynika z występowania fragmentów zbudowanych z siarczanowych minerałów potasowo-magnezowych, scementowanych sylwinem i halitem. Kainit może także wypełniać szczeliny w warstwach aleurolitów czy piaskowców.

Leonit to minerał o jasnożółtym zabarwieniu, występujący w skale kainitowej. Makroskopowo nie różni się od kainitu i często jest z nim mylony. Leonit występuje także jako wypełnienie szczelin w skałach.

Pikromeryt i **syngenit** są minerałami strefy zwietrzenia potasowych utworów Przedkarpacia. Najłatwiej obserwować tę strefę w kopalni odkrywkowej Dombrowo, gdzie występuje ona powyżej poziomu rozmycia soli potasowych. Dzielić ją można na dwie części. Dolna, składa się ze skupień hipergenicznych minerałów, a więc pikromerytu, astrachanitu $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mirabilitu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, syngenitu i innych; górna część składa się z bezstrukturalnego łu z gipsem. Granica między strefą zwietrzenia a leżącymi poniżej pokładami soli potasowych jest bardzo wyraźna. Uważa się, że strefa zwietrzenia jest wieku neogeńskiego i czwartorzędowego (Kozlov i in., 1969). Pikromeryt występuje w skupieniach bez prawidłowej formy lub rzadziej w postaci przezroczystych, krótkoprzyrządczych



Ryc. 1. Uproszczona mapa obszaru badań
Fig. 1. Simplified map of study area

WIEK [Ma] AGE [Ma]	EPOKA EPOCH	ŚRODKOWA PARATETYDA CENTRAL PARATETHYS	ZAPADLIŚKO PRZEDKARPACCIE CARPATHIAN FOREDEEP
5	PLIOGEN PLIOCENE	DAK DACIAN	JEDNOSTKI LITOSTRATYGRAFICZNE LITHOSTRATIGRAPHIC UNITS
	GÓRNY MIOCEN UPPER MIOCENE	PONT PONTIAN	
10		PANON PANNONIAN	
11.0		SARMAT SARMATIAN	DASZAWSKA DASHAVA
15	ŚRODKOWY MIOCEN MIDDLE MIOCENE	BADEN BADENIAN	KOSOWSKA KOSIV
		KARPAT KARPATIAN	TYRASKA TIRASS
		OTTNANG OTTNANGIAN	BOHORODCZAŃSKA BOHORODCHAN
		EGGENBURG EGGENBURGIAN	BALICKA BALYCA
20	DOLNY MIOCEN LOWER MIOCENE		STEBNICKA STEBNYK
			WOROTYSKA VOROTYSHCHA

Ryc. 2. Podział chronostratygraficzny środkowej Paratetydy (za Röglem, 1998) i zapadliśka przedkarpacciego (za Vyalovem, 1980)

Fig. 2. Chronostratigraphy of the central Paratethys (after Röggl, 1998) and Carpathian Foredeep (after Vyalov, 1980)

nych kryształów o rozmiarze rzędu kilku centymetrów lub też żółtych, włóknistych agregatów, wypełniających szczeliny.

Poglądy na genezę głównych minerałów potasowych Przedkarpacia

W obszernej literaturze dotyczącej genezy minerałów potasowych (i szerzej — solnych) zapadliska przedkarpackiego wyróżnić można kilka zasadniczych punktów widzenia. Skoncentrujemy się na poglądach dotyczących powstawania langbeinitu i kainitu.

Według Lobanovej (1956) langbeinit i kainit są minerałami syndeopozycyjnymi.

Valyashko (1962) uważa, że langbeinit jest wczesnodiasenetyczny i powstał na jeziornym etapie istnienia basenu w wyniku reakcji bądź sylwinu i heksahydrytu $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, bądź kainitu i heksahydrytu. Kainit, jego zdaniem, jest zarówno sedymentacyjny, jak i wczesnodiasenetyczny, powstający w wyniku reakcji między wcześniej straconym sylwinem i heksahydrytem.

Khodkova (1965, 1968) uważa — podobnie jak Valyashko (1962), że langbeinit ma pochodzenie wczesnodiasenetyczne. Jej zdaniem, w warunkach późnej diagenetyki i katagenetyki, a tym bardziej hipergenezy, langbeinit nie powstawał. Nie znajduje się langbeinitu w formach żyłek, nie stanowi on nigdzie cementu w różnych wtórnych strukturach. Kainit według niej, to wtórny minerał, powstały przez przeobrażenie innych minerałów potasowych.

Kovalevich (1982) badał charakterystycznie rozmieszczone inkluzje fluidalne w tetraedrycznych kryształach langbeinitu, budujących skałę langbeinitową, określał temperaturę, w których te inkluzje powstały (ok. 70°C). Na podstawie tych badań, a także na podstawie paragenezy kryształów langbeinitu i przezroczystego, grubokrystalicznego halitu bez relików sedymentacyjnych, którego katagenetyczne pochodzenie można uznać za udowodnione, Kovalevich (1982) wnioskuje, że langbeinit w tej skale powstał w rezultacie przekryształizowania pierwotnych minerałów w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia.

Dzhinoridze i in. (1980) uważają, że langbeinit powstał na stadium dynamiczno-termicznego metamorfizmu, czyli w warunkach jednoczesnego oddziaływania silnego, jednostronnego tektonicznego nacisku i względnie wysokiej temperatury. Warunki takie ich zdaniem zaistniały na etapie tworzenia się nasunięć Karpat i stref Przedkarpacia. Kainit według Dzhinoridze i in. (1980) powstawał na 2 sposoby: poprzez przeobrażenie langbeinitu bądź w rezultacie złożonej hipergenicznej epigenezy (z langbeinitu i kizerytu w obecności sylwinu).

Badany materiał i metodyka badań

Charakterystyka analizowanych próbek i wyniki datowań radiometrycznych są przedstawione w tabeli 1.

Większość badanych próbek langbeinitu pochodzi ze skały langbeinitowej. Mniej próbek zanalizowano ze skały kainitowo-langbeinitowej (polimineralnej) (SN, SN2) oraz ze skały kainitowo-langbeinitowej (LL, K2). Zbadano także próbkę langbeinitu ze skały ilastej (S1).

Badane przez nas próbki kainitu pochodzą z warstwianej skały kainitowej (240), skały kainitowo-langbeinitowej (polimineralnej) (14, 2209), skały kainitowo-langbeinitowej (D-10, 2024) i skały kainitowej (D1, D2, D3, D4, D5). Oprócz tych badano kainit z soczewek w przewartwieniach

iłu i soli kamiennej (2210), a także kainit z żyłek w solonośnej brekcji (79) i ilach (2192).

Zbadano także 2 próbki leonitu z żyłek w brekcji solonośnej i po 1 próbce pikromerytu oraz syngenitu z gipsowo-ilastej czapy w odkrywce Dombrowo.

Próbki soli potasowych zostały rozkruszone i przesiane. Frakcję 0,3–0,5 mm podzielono dla pomiarów zawartości potasu metodą XRF i dla pomiarów zawartości argonu radiogenicznego z wykorzystaniem spektrometrii masowej z próżnią statyczną. Pomiary zawartości potasu wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG na spektrometrze Philips PW 2400. Pomiary zawartości argonu radiogenicznego zostały wykonane przy zastosowaniu wzorca wewnętrznego (patrz np. Hałas, 1995) w Pracowni Spektrometrii Mas IF UMCS na zmodyfikowanym spektrometrze MS-10. Naważki o masie ok. 50 mg były stapiane w dwupróżniowym tyglu argonowej linii ekstrakcyjno-oczyszczającej. Jako wzorca użyto czystego argonu-38. Zawartość argonu atmosferycznego określano dzięki pomiarom argonu-36.

Ponieważ zachodziła obawa, że w przypadku pomiarów kainitu, zawierającego w swej strukturze chlor, wraz z argonem-36 będą mierzone jony $H^{35}Cl^+$, wykonano eksperyment metodyczny. Polegał on na wielokrotnych pomiarach wierzchołka 36 w widmie argonu, przeprowadzanych w odstępach kilku minut po wpuszczeniu gazu do komory spektrometru. Początkowo wierzchołek 36 był rzeczywiście zawyżony o kilkanaście procent z powodu obecności jonów $H^{35}Cl^+$, jednak już po ok. 30 minutach jego wartość ustaliła się na stałym poziomie, dzięki oczyszczeniu argonu z gazów nieszlachetnych przez pompę sorpcyjną typu getter. Wyniki pomiarów argonu w kainitach są więc wiarygodne, mimo stosunkowo wysokiej zawartości chloru.

Rezultaty badań i interpretacja wyników

W literaturze znaleźć można kilka wyników datowań soli potasowych zapadliska przedkarpackiego. Hałas i in. (1996) podają rezultaty datowań langbeinitu z Kałusza (13,5 Ma), langbeinitu ze Stebnika (14,1 Ma), kainitu z Kałusza (7,8 Ma) oraz syngenitu z Kałusza (współczesny). Peryt i in. (1996) podają wyniki datowań 2 próbek langbeinitu ze Stebnika (15,28 i 15,31 Ma). Khrushchov i Zaydis (1978) podają wynik datowania langbeinitu ze Stebnika (11,5 Ma), przy czym zwraca uwagę niska zawartość potasu w próbce — tylko 7,85%, więc sądzić należy, że nie był to czysty langbeinit. Rezultaty te mieszczą się wśród otrzymanych przez nas wyników.

Langbeinit. Większość (11) analizowanych przez nas próbek langbeinitu dała wiek mieszczący się w granicach 13,6–15,9 Ma. Były to próbki pochodzące głównie ze skały langbeinitowej i ze skały kainitowo-langbeinitowej (polimineralnej). Jedynie 2 próbki, pobrane ze skały kainitowo-langbeinitowej, dały wieki młodsze. Nie widać istotnych różnic między wynikami otrzymanymi dla próbek pobranych w złożu stebnickim, a wiekiem próbek pobranych ze złoża kałusko-chołyńskiego, choć daty 3 próbek ze Stebnika (1 analizowanej przez nas i 2 próbek badanych przez Peryta i in., 1996) dały wiek powyżej 15 Ma. Powinna być wyraźniejsza różnica między wiekiem próbek z obu złóż. Złoże stebnickie jest wiązane bowiem z serią worotyńską (23,8–18,8 Ma) i jest starsze od kałusko-chołyńskiego, wiążanego z serią górnostebnicką (18,4–17,7 Ma) lub tyraską ok. 15,0 Ma. Możliwe jest więc, że tak, jak piszą Valyashko (1962) i Khodkova (1965,

Tab. 1. Charakterystyka próbek i wyniki datowań radiometrycznych
 Table 1. Characteristic of samples and results of radiometric dating

Próbka	Lokalizacja	Charakterystyka litologiczna	Wiek [Ma]
Langbeinit			
2048	zł. stebnickie	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	13,90
543	zł. stebnickie	różowy z jasnoszarym odcieniem, grubokrystaliczny, skała langbeinitow	14,59
143	zł. stebnickie pokł. 16	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	14,28
S1	zł. stebnickie	tetraedr w skale ilastej	14,03
SN	zł. stebnickie	różowy, w skale kaititowo-langbeinitowej (polimineranej)	15,93
SN2	zł. stebnickie	różowy, w skale kaititowo-langbeinitowej (polimineranej)	14,53
156	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	14,65
22	zł. kałusko-hołyńskie, Hołyń, kopalnia nowohołyńska	różowy z jasnoszarym odcieniem, grubokrystaliczny, miejscami z wkładkami ilastymi, skała langbeinitowa	14,17
K1	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	13,63
1114	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	14,02
AR	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	różowy, grubokrystaliczny, skała langbeinitowa	13,89
LL	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	jasnoróżowy, skała kaititowo-langbeinitowa	9,61
K2	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	różowy z jasnoszarym odcieniem, skała kaititowo-langbeinitowa	5,83
Kaitit			
79	zł. stebnickie, pokł. Zygmunt, przecinka 88/3	ciemny z różowym odcieniem; włókniste żyłki w brekcji solonośnej	4,43
14	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	miodowozółty, ziarnisto-włóknisty, warstewka w skale kaititowo-langbeinitowej (polimineranej)	7,39
10-D	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, droбноziarnisty, ze skały kaititowo-langbeinitowej	8,87
2024	zł. kałusko-hołyńskie, Hołyń, wschodnie pole	szarozółty, droбноziarnisty, w skale kaititowo-langbeinitowej	7,22
240	zł. kałusko-hołyńskie, Kałusz, centralne pole	droбноziarnisty, jasnoszary; warstewka w warstwowanej skale kaititowej	7,30
2210	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo, poziom +205	miodowozółty z soczewek w przewarstwieniach ilitu i soli kamiennej	7,79
2209	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo, poziom +205	miodowozółty ze skały kaititowo-langbeinitowej (polimineranej) z pseudomorfoz po langbeinicie	7,35
2192	zł. kałusko-hołyńskie, Hołyń, poziom +140, pokł. LK-1/2	żółty ze szczeliny w warstwie ilitu na kontakcie ze skałą kaititową	6,14
D1	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, skała kaititowa	9,58
D2	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, skała kaititowa	9,54
D3	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, skała kaititowa	7,48
D4	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, skała kaititowa	9,90
D5	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	żółty, skała kaititowa	9,10
Leonit			
170	zł. stebnickie	żółty, droбноziarnisty, żyłka w brekcji solonośnej	3,64
R1	zł. stebnickie, kop. 1, pokł. 15, poziom 2	żyłka leonitu z epsomitom w szczelinie szerokości kilku cm w brekcji solonośnej	2,95
Pikromeryt			
PK1	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	kryształy w strefie zwietrzenia	0,04
Syngemit			
SY1	zł. kałusko-hołyńskie, odkrywka Dombrowo	kryształy w strefie zwietrzenia	0,07

1968), langbeinit ma pochodzenie diagenetyczne, ale uległ, zgodnie z poglądami Dzhinoridze i in. (1980), przeobrażeniu pod wpływem silnych czynników dynamiczno-termicznych (związanych z tektoniką). Wydarzeniem, które mogło spowodować przeobrażenie, było prawdopodobnie nasuwanie się Karpat, i związany z tym wzrost temperatury i ciśnienia. Wiek starszy niż 13 Ma można tłumaczyć jako wpływ reliktyw częściowo zachowanego diagenetycznego langbeinitu, lub też zachowaniem w skale (którą możemy uważać za układ dość dobrze zamknięty) części argonu radiogenicznego, powstałego między diagenezą a przeobrażeniem. Dwie próbki, dla których uzyskano młodszy wiek pochodziły ze skały zawierającej prócz langbeinitu także kainit, a więc były to próbki, w których przy przeobrażeniu jednego minerału w drugi mogły zajść jakieś procesy zaniżające ich wiek.

Kainit. Wiek otrzymany dla kainitu mieści się w przedziale 7,2–9,9 Ma (11 próbek). Wiek uzyskany dla 2 próbek kainitu z wypełnionych szczelin w ile czy brekcji solonoj jest młodszy (4,43 i 6,14 Ma), tak jak można tego było oczekiwać. Nie licząc jednej z tych próbek (nr 79), wszystkie pozostałe próbki kainitu były pobrane ze złoża kałusko-hołyńskiego. Można sądzić, że kainitu pierwotnego, o jakim pisali Lobanova (1956) i Valyashko (1962), wśród naszych próbek nie ma. Wszystkie próbki to kainit wtórny, a więc taki, za jaki uważali go Khodkova (1965) i Dzhinoridze i in. (1980), którzy wtórny kainit wiązali z kryptohipergenezą. Jeżeli przyjmujemy więc, że kainit jest minerałem wtórnym, to musimy również zauważyć, że na jego powstanie nie miały istotnego wpływu wody spoza pokładów solnych. Argumentem dla poparcia tej tezy może być zawartość bromu, typowa dla kainitów powstałych w procesie ewaporacji wody morskiej (Bilonizhka, 1964). Wiek próbek kainitu jest wyraźnie mniejszy od wieku langbeinitu. Przyczyną tego może być mniejsza stabilność struktury kryształów kainitu, ulegająca zmianom przy temperaturach, w których langbeinit jeszcze nie zmienia się (Bilonizhka, 2001). Tak więc te zmiany warunków fizykochemicznych, które zaszły w czasie 7–10 Ma temu i były przyczyną przekształcenia kainitu, nie odbiły się na langbeinicie.

Leonit. Obie próbki leonitu, pobrane z żyłek, dały niskie wieki (3,64 i 2,95 Ma), podobnie jak kainit pobrany z żyłek.

Współczesny wiek **pikromerytu i syngenitu** był przez nas spodziewany i datowanie radiometryczne przypuszczenia te potwierdziły.

Rezultaty badań radiometrycznych soli potasowych są przydatne przy weryfikowaniu istniejących poglądów na genezę i procesy przeobrażenia minerałów solnych.

Potwierdzają one poglądy m.in. Dzhinoridze i in. (1980) o wielkim wpływie procesów tektonicznych na sformowanie się dzisiejszego składu mineralnego ewaporatów Przedkarpacia. Chociaż nie można potwierdzić poglądów o powstawaniu takich czy innych minerałów np. na drodze sedimentacji i diagenety, to można przynajmniej wiele powiedzieć o wpływie procesów epigenetycznych na powstawanie tych minerałów.

Datowania metodą K/Ar zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu 6 PO4D 067 18.

Literatura

- BILONIZHKA P.M. 2001 — Fazovi peretvorennia kainitu pry nah-rivanni i ikh geologichne znachennia. Visnyk Lviv. Univ., Ser. Geol., 15: 77–82.
- DZHINORIDZE N.M., GEMP S.D., GORBOV A.F. & RAYEVSKIY V.I. 1980 — Zakonomernosti razmeshcheniya i kriterii poiskov kaliy-nykh soley SSSR. Izd. Metsnereba, Tbilisi.
- HAŁAS S. 1995 — Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie promieniotwórczym potasu-40. Prz. Geol., 43: 993–998.
- HAŁAS S., WÓJTOWICZ A. & PERYT T.M. 1996 — K/Ar dates of some Miocene potash salts from Carpathian Foredeep. Acta Geol. Hungarica, 39, Supplementum (Isotope Workshop III): 64–67.
- KHODKOVA S.V. 1965 — O vtorichnykh formakh kainita na Stebnik-skom mestorozhdenii kaliynykh soley. Litol. Polez. Iskop., 6: 79–82.
- KHODKOVA S.V. 1968 — Langbeynit Predkarpata i ego paragenezisy. Litol. Polez. Iskop., 9: 73–85.
- KHODKOVA S.V. 1971 — Minerality i porody Stebnitskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley. [W:] Materialy po gidrogeologii i geologicheskoy roli podzemnykh vod. Izd. Leningrad. Univ., Leningrad: 82–91.
- KHRUSHCHOV D.P. & ZAYDIS P.P. 1978 — Opredelenie absoljutnogo vozrasta porod i mineralov solenosnykh formatsiy. [W:] Osadochnye porody i rudy. Nauk. Dumka, Kiev: 221–227.
- KOVALEVICH V.M. 1982 — Genezis langbeinita kaliynykh soley Predkarpata po dannym issledovaniya vklucheniy mineraloobrazuyushchikh rastvorov. [W:] Geologiya i geokhimiya nemetalicheskikh poleznykh iskopaemykh. Nauk. Dumka, Kiev: 32–41.
- KOZLOV S.S., LIPNITSKIY V.K. & KHODKOV A.E. 1969 — Nekotorye osobennosti stroeniya gipsoglinisty shlapy Stebnitskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley. Vestnik Leningrad. Univ., Ser. Geol., 12: 51–55.
- LOBANOVA V.V. 1956 — Voprosy petrografii kaliynykh zalezhey Vostochnogo Predkarpata. Trudy Vses. Inst. Galur., 32: 164–214.
- PERYT T.M., HAŁAS S. & KORYŃ S.S. 1996 — Przynależność stratygraficzna mioceńskich soli potasowych zapadliska przedkarpackiego. [W:] III Ogólnopolska Sesja Nauk. Datowanie minerałów i skał. UMCS Lublin, 24–25 października 1996: 55–56.
- PETRYCZENKO O.I., PANOW G.M., PERYT T.M., SREBRODOLSKI B.I., POBEREŻSKI A.W. & KOWALEWICZ W.M. 1994 — Zarys geologii mioceńskich formacji ewaporatowych ukraińskiej części zapadliska przedkarpackiego. Prz. Geol., 42: 734–737.
- RÖGL F. 1998 — Paleogeographic Considerations for Mediterranean and Paratethys Seaways (Oligocene to Miocene). Ann. Naturhistorischen Mus. Wien (1997), 99A: 279–310.
- VALYASHKO M.G. 1962 — Geokhimicheskie zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy kaliynykh soley. Izd. Moskovskogo Univ., Moskva.
- VYALOV O.S. 1980 — Skhema stratigrafii neogenovykh otlozheniy zapadnykh oblastey USSR. Paleontol. Sbor., 17: 93–96.
- VYALOV O.S. (red.) 1981 — Istoriya geologicheskovo razvitya Ukra-inskikh Karpat. Nauk. Dumka, Kiev.
- WÓJTOWICZ A. & HRYNIV S.P. 2001 — Zastosowanie datowania metodą K/Ar polihalitów wschodniego Przedkarpacia w celu wyjaśnienia ich genezy. Prz. Geol., 49: 1176–1180.